

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-59012

(43)公開日 平成9年(1997)3月4日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 B 31/28			C 01 B 31/28	
B 01 J 21/18			B 01 J 21/18	M
C 08 G 64/22	N P V		C 08 G 64/22	N P V
F 25 J 3/08			F 25 J 3/08	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全4頁)

(21)出願番号 特願平7-214698	(71)出願人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22)出願日 平成7年(1995)8月23日	(72)発明者 細見 達秀 大阪府豊中市神州町二丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内 (72)発明者 高田 聰明 大阪府豊中市神州町二丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

(54)【発明の名称】 ホスゲンの製造法

(57)【要約】

【課題】 純度の高いホスゲンの製造法を提供する。

【解決手段】 活性炭を触媒として、一酸化炭素と塩素を反応させて、四塩化炭素濃度が100 ppm以下の粗ホスゲンを得、該粗ホスゲンを-40~7°Cのもとで液化させた後、さらに、9~25°Cのもとで気化させる。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性炭を触媒として、一酸化炭素と塩素を反応させて、四塩化炭素濃度が100 ppm (容積)以下の粗ホスゲンを得、該粗ホスゲンを、-40~7℃のもとで液化させることによって精製することを特徴とする、ホスゲンの製造法。

【請求項2】 活性炭を触媒として、一酸化炭素と塩素を反応させて、四塩化炭素濃度が100 ppm (容積)以下の粗ホスゲンを得、該粗ホスゲンを、-40~7℃のもとで液化させた後、さらに、9~25℃のもとで気化させることによって精製することを特徴とする、ホスゲンの製造法。

【請求項3】 メタン含有率が100 ppm (容積)以下である、一酸化炭素を用いる請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 精製ホスゲン中のホスゲンの純度が99% (重量)以上であり、かつ、四塩化炭素濃度が10 ppm (重量)以下である請求項3記載の方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ホスゲンの製造法に関する。詳しくは、特定の条件下で得られた粗ホスゲンを精製する方法に関する。ホスゲンはポリカーボネート樹脂の原料として、有用である。

#### 【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂は、機械的強度、耐衝撃性、透明性、耐熱性等に優れた熱可塑性樹脂であり、射出成形、押出成形、真空成形等の各種の成形法によって加工することができるエンジニアリングプラスチックであり、各種産業用途に用いられている。

【0003】ポリカーボネート樹脂の製法には、溶液重合法と溶融法 (エステル交換法) の2種類に大別される。溶液重合法には、ピリジン法と界面重合法があるが、従来よりポリカーボネート樹脂の製造法は、界面重合法を用いることが主流となっている。

【0004】界面重合法では、芳香族ビスフェノールを苛性アルカリ溶液に溶解し、有機溶媒の存在下でホスゲンと反応させ、必要に応じて重総合触媒を加えて攪拌を行い重合反応を完結させる。使用するホスゲン中には、通常塩素系化合物が不純物として含まれており、これらがポリカーボネート樹脂の色相に影響を与えることが知られている。この問題を解決するために、一般的にはポリカーボネート樹脂用の安定剤として、ホスファイト系安定剤、チオエーテル系安定剤、ヒンダードフェノール系安定剤などを添加しているが、一方では、耐加水分解性の低下や染顔料の発色不良などを招くために、安定剤を添加しないでも良好な色相を出せることが望まれている。

【0005】一方、ホスゲンの純度を向上させる方法として、特公平6-846号公報には、全硫黄濃度が30

ppm以下の一酸化炭素と塩素を反応させて、ホスゲンを製造する方法が開示されている。この方法で得られるホスゲン中には硫黄化合物は少なくなっているが、このホスゲンを原料として、得られるポリカーボネート樹脂の成形時の透明性は、未だ充分ではない。

【0006】また、特開昭62-297320号公報および特開昭62-297321号公報には、ポリカーボネート樹脂の原料として、四塩化炭素濃度がある一定量以下のホスゲンを用いる方法が開示されている。この方法では、得られたポリマー中には四塩化炭素が数十ppmのオーダーで残存するために、金型腐食はある程度抑制できるが、ポリマーの耐熱性は未だ充分ではない。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、界面重合法において、ホスゲンの原料である一酸化炭素中のメタン濃度を特定し、粗ホスゲン中の四塩化炭素濃度を特定し、粗ホスゲンの精製を特定の条件で行うことにより、塩素系化合物、特に四塩化炭素の少ないホスゲンが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、活性炭を触媒として、一酸化炭素と塩素を反応させて、四塩化炭素濃度が100 ppm (容積)以下の粗ホスゲンを得、該粗ホスゲンを、-40~7℃のもとで液化させることによって精製することを特徴とする、ホスゲンの製造法である。また、活性炭を触媒として、一酸化炭素と塩素を反応させて、四塩化炭素濃度が100 ppm (容積)以下の粗ホスゲンを得、該粗ホスゲンを、-40~7℃のもとで液化させた後、さらに、9~25℃のもとで気化させることによって精製することを特徴とする、ホスゲンの製造法である。本発明の方法により、塩素系化合物、特に四塩化炭素の少ないホスゲンが得られる。また、このホスゲンをポリカーボネートの原料とすることにより、耐熱性、色相に優れたポリカーボネート樹脂を得ることができる。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について説明する。本発明では、活性炭を触媒として、一酸化炭素と塩素とを反応させて、四塩化炭素濃度が100 ppm (容積)以下の粗ホスゲンを生成させる。本発明では、粗ホスゲンを精製することによって不純物を除去するが、精製工程での負荷の低減、精製工程から排出される不純物の処理量の低減、さらには精製ホスゲン中に残存する不純物の低減を達成するために、粗ホスゲン中の四塩化炭素濃度が100 ppm (重量)以下であることが好ましい。粗ホスゲン中の四塩化炭素濃度を低減する手段としては、一酸化炭素中のメタン含有率が100 ppm以下であることが好ましい。

【0010】また、反応温度は、一般に50~400℃

である。また、使用する活性炭の量は、ホスゲン  $1 \text{ kg}/\text{h}$  生成するのに、活性炭  $0.1 \sim 1.0 \text{ kg}$  程度が適當であるが、これ以上であっても差し支えない。

【0011】塩素の反応率を高めて、粗ホスゲン中に未反応の塩素が残存しないように、一酸化炭素は塩素に対して、過剰量加えることが好ましく、通常、塩素 1 モルに対して、 $1.01 \sim 1.4$  モルの範囲で反応させる。より好ましくは、 $1.01 \sim 1.3$  モルの範囲である。塩素に対する一酸化炭素のモル比が  $1.01$  未満であると、未反応の塩素が残存し、また、 $1.4$  を越えると、未反応の一酸化炭素が過剰になり、これを除去するのに大きな精製設備が必要になるため好ましくない。

【0012】次に該粗ホスゲンを  $-40 \sim 77^\circ\text{C}$  のもとで液化して、低沸点成分を除去することによって精製ホスゲンを得る。低沸点成分としては、一酸化炭素、メタン、エタン等が挙げられる。未反応の一酸化炭素は、そのまま大気へ放出することは環境対策上問題があるため、除害設備を設ける必要があるが、低沸点成分の組成を考慮すると、焼却手段により除害する除害装置を持つことが経済的に有利であり、より好ましい方法である。

【0013】上記方法により、低沸点成分を除去した後、 $9 \sim 25^\circ\text{C}$  のもとでホスゲンを気化させて高沸点成分を除去することは、さらに純度の高いホスゲンを得ることができるために、より好ましい。除去される高沸点成分として、ポリカーボネートの品質に悪影響を及ぼす化合物である、クロロホルム、四塩化炭素、塩素、硫化カルボニル、モノクロロエタン、ジクロロエタン等が挙げられる。

【0014】こうして得られた精製ホスゲンは、そのままポリカーボネートの界面重合反応に使用されるが、その純度は  $9.9\%$  (重量) 以上で、かつ、四塩化炭素濃度が  $10 \text{ ppm}$  (重量) 以下であることが、より好ましい。

【0015】通常、界面重合反応では、芳香族ビスフェノール化合物を苛性アルカリ水溶液に溶解し、有機溶媒の存在下でホスゲンを導入してホスゲン化反応させ、必要に応じて重縮合触媒を添加し、攪拌することにより重合反応を完結させる。重合反応が終了すれば通常、有機層と水層に分離するが、分離が不十分な場合には、静置分離や遠心分離などの手段を用いて分離する。

【0016】得られた有機層(重合樹脂液)は、鉛酸で中和後、遠心分離などの手段により精製樹脂溶液を得る。精製樹脂溶液を攪拌下の温水に滴下したり、ニーダーに投入することにより、粒状化を行う。得られた粒状品中には有機溶媒、水分が残存しているため、乾燥機により乾燥し、押出加工、成形加工に適した乾燥ポリカーボネート樹脂粒状体が得られる。

#### 【0017】

【実施例】次に本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はその要旨をこえない限り以下の実施例に限

定されるものではない。

【0018】(1) 一酸化炭素中メタンの分析；メタンを含有する一酸化炭素を、キャピラリーガスクロマトグラフ(キャリアーガス：高純度窒素)により定量分析し、濃度は  $\text{ppm}$  (容量) に換算して算出した。

【0019】(2) ホスゲン中の不純物の分析；ホスゲンを、キャピラリーガスクロマトグラフ(キャリアーガス：高純度窒素により)定量分析し、四塩化炭素濃度は  $\text{ppm}$  (重量) に換算し、ホスゲン純度は% (重量) に換算して求めた。

【0020】(3) 界面重合法によるポリカーボネート樹脂粉末の製造法；アジャータ型攪拌機(島崎製作所製、三角型 2 枚翼、反転数  $135 \text{ rpm}$ )が設置された内容積  $100 \text{ L}$  の攪拌槽に、ビスフェノール A  $7 \text{ kg}$ 、 $8.8 \text{ w/w\%}$  の水酸化ナトリウム水溶液  $31 \text{ L}$ 、ハイドロサルファイト  $30 \text{ g}$  を添加して、ビスフェノール A を溶解し、メチレンクロライド  $11 \text{ L}$  を加えて、アジャータ型攪拌機で攪拌しつつ、ホスゲン  $3.4 \text{ kg}$  を  $30$  分かけて吹き込み、ホスゲン化反応を行った。ホスゲン化反応終了後、攪拌を停止し、5 分間静置分離後、反応溶液に末端停止剤として、 $\text{p-t-ブチルフェノール} 295 \text{ g}$  を  $2 \text{ L}$  のメチレンクロライドに溶解したものと、 $8.8 \text{ w/w\%}$  水酸化ナトリウム水溶液  $4 \text{ L}$ 、メチレンクロライド  $9 \text{ L}$  を加えて攪拌を行った。5 分後、攪拌下の反応溶液へ重合触媒として、トリエチルアミン  $50 \text{ mL}$  添加してさらに  $60$  分攪拌を行い、重合反応を完結させた。

【0021】重合樹脂液はアルカリ性の水層と、ポリカーボネート樹脂溶液の 2 層に分離した。上液を除去し、樹脂溶液にメチレンクロライド  $5 \text{ L}$  と純水  $10 \text{ L}$  を添加してアジャータで攪拌し、混合液を遠心分離機で分離したのち、重液側のポリカーボネート樹脂溶液に  $1\%$  酢酸を  $10 \text{ L}$  添加して  $30$  分攪拌後、遠心分離して精製ポリカーボネート樹脂溶液を得た。精製ポリカーボネート樹脂溶液  $30 \text{ L}$  に  $n$ -ヘプタン  $6 \text{ L}$  を添加混合し、混合溶液を、攪拌下、 $45^\circ\text{C}$  に維持された温水  $100 \text{ L}$  中に  $60$  分かけて滴下した。滴下終了後、温水の温度を  $100^\circ\text{C}$  まで昇温し、ポリカーボネート樹脂粒状体の水スラリー液を得た。これを濾過して湿潤粉末を得、乾燥機で  $145^\circ\text{C}$ 、4 時間乾燥して乾燥粉末を得た。GPC 測定による乾燥粉末の粘度平均分子量は  $21300$  であった。

【0022】(4) 乾燥粉末の押出；乾燥粉末を 2 軸ベント付押出機(スクリュー直径 (D)  $65 \text{ mm}$ 、全長 L/D = 30、ベント部 L v/D = 4)へ供給し、ペレット化した。押出条件は、樹脂の最高温度  $280^\circ\text{C}$ 、ベント圧力  $9 \text{ Torr}$  とし、ベント部より溶媒を脱気した。

【0023】(5) 色相評価方法；射出成形機を用いて各ペレットを、射出成形機(住友重機械工業(株)製ネオマット 350/120)で樹脂温度  $320^\circ\text{C}$ 、金型温度  $100^\circ\text{C}$ 、保持圧  $1000 \text{ kg/cm}^2$  で  $50 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 、厚さ  $3 \text{ mm}$  の成形片を連続的に 5 枚成形し、成形片を

日本電色（株）色差計で測色し、Y I 値（黄色味を示す指標）を求めた。

【0024】（6）滞留成形試験方法；上記色相評価方法において、射出成形機内で溶融樹脂を20分間保持した後、成形品を連続的に5枚成形し、成形品の色相を色差計で測色した。

【0025】（7）ペレットの溶融試験；試験管にペレット4gを入れ、乾燥機で120℃、4時間乾燥後、試験管を340℃に保持したブロックバスへ挿入し、窒素気流下で1時間溶融させ、GPC測定によって溶融前後の粘度平均分子量を求め、分子量低下を調べた。

#### 【0026】実施例1

メタン含有量が30ppmである、一酸化炭素ガス2.25L/分と塩素ガス2.1L/分のフィード量で、活性炭が詰まった冷水ジャケット付円筒状反応装置（内径10mm×長さ500mm）へそれぞれフィードし、反応装置から出てくる粗ホスゲンを-10℃に冷却して、低沸点成分を除去して精製ホスゲンを得た。粗ホスゲン中の四塩化炭素濃度は24ppm、低沸点成分ガスのキャピラリーガスクロ分析により、不純物として一酸化炭素、メタンが検出された。また、精製ホスゲンの純度は99.85%、四塩化炭素の濃度は1.7ppmであった。この精製ホスゲンを用いて、上述の方法により、ポリカーボネート樹脂粉末を製造した。粉末の押出を行い、色相、滞留成形試験、ペレットの溶融試験を行った。結果を表1に示す。

#### 【0027】実施例2

メタン含有量が70ppmである、一酸化炭素ガス2.25L/分と塩素ガス2.1L/分のフィード量で、活

性炭が詰まった冷水ジャケット付円筒状反応装置（内径10mm×長さ500mm）へそれぞれフィードし、反応装置から出てくる粗ホスゲンを2℃に冷却して、低沸点成分を除去し、さらに18℃に昇温してホスゲンのみを揮発させて高沸点成分を除去した後、-20℃に冷却して精製ホスゲンを得た。低沸点成分ガスのキャピラリーガスクロ分析により、不純物として一酸化炭素、メタンが検出された。また、高沸点成分ガスのキャピラリーガスクロ分析により、不純物として四塩化炭素、硫化カルボニル、ジクロロエタンが検出された。粗ホスゲン中の四塩化炭素濃度は26ppm、精製ホスゲンの純度は99.95%、四塩化炭素の濃度は0.1ppmであった。この精製ホスゲンを用いて、上述の方法により、ポリカーボネート樹脂粉末を合成した。粉末の押出を行い、色相、滞留成形試験、ペレットの溶融試験を行った。結果を表1に示す。

#### 【0028】比較例1

実施例1において、低沸点成分の除去操作を行わなかった以外は、実施例1と同様にしてくりかえした。ホスゲン中の四塩化炭素濃度は27ppm、純度は86%であった。低沸点成分ガスのキャピラリーガスクロ分析により、不純物として一酸化炭素、メタンが多量に検出された。このホスゲンを用いて、上述の方法により、ポリカーボネート樹脂粉末を合成した。粉末の押出を行い、色相、滞留成形試験、ペレットの溶融試験を行った。結果を表1に示す。

#### 【0029】

【表1】

	プレートの Y I 値	滞留後の Y I 値	溶融前 Mv	溶融後 Mv
実施例1	1.3	1.4	21300	21200
実施例2	1.2	1.2	21200	21100
比較例1	1.8	4.2	21100	12000

#### 【0030】

【発明の効果】本発明の方法を用いることにより、純度の高いホスゲンを製造することが可能である。特に界面重合法によりポリカーボネートを合成する際に、ポリマーへ残存すると色相や耐熱性に悪影響を及ぼす塩素系化

合物、中でも四塩化炭素の含有量を効率良く低減できる。したがって、光学用記録板材料や、自動車のヘッドライト用材料などの透明性、耐熱性を要求されるポリカーボネート樹脂製造用原料として、純度の高いホスゲンの製造方法を提供することが可能となる。

(B4010)

① 116

JP Patent Application Disclosure No. 9-059012 - March 4, 1997

Application No. 7-214698 - August 23, 1995

Applicant: Mitsubishi Gas Kagaku K.K., Tokyo, JP

Title: Method for the production of phosgene

[Abstract]

[Problem to be solved]

The present invention is to provide a method for the production of high-purity phosgene.

[Solution]

Using activated carbon as a catalyst, carbon monoxide is reacted with chlorine to obtain crude phosgene with a carbon-tetrachloride concentration of 100ppm or lower. The crude phosgene is then liquefied at a temperature of -40 to 7°C and then evaporated at a temperature of 9 to 25°C.

[Claims]

1. Method for the production of phosgene, characterized by reacting carbon monoxide with chlorine by using activated carbon as a catalyst to obtain crude phosgene with a carbon-tetrachloride concentration of 100ppm (volume) or less, and then purifying the crude phosgene by liquefying the same at a temperature of -40 to 7°C.
2. Method for the production of phosgene, characterized by

reacting carbon monoxide with chlorine by using activated carbon as a catalyst to obtain crude phosgene with a carbon-tetrachloride concentration of 100ppm (volume) or less, liquefying the crude phosgene at a temperature of -40 to 7°C, and then further purifying the crude phosgene by evaporating the same at a temperature of 9 to 25°C.

3. Method according to Claim 1 or 2, wherein the carbon monoxide used therein has a methane content of 100ppm (volume) or less.
4. Method according to Claim 3, wherein the phosgene purity of the purified phosgene is 99% (weight) or higher, and wherein the carbon-tetrachloride concentrate is 10ppm (weight) or less.

[Detailed description of the invention]

[0001]

[The technical field of the invention]

The present invention concerns a method for the production of phosgene, more specifically to a method of purifying crude phosgene obtained under specific conditions. Phosgene is useful as raw material for polycarbonate resin.

[0002]

[Prior art]

Polycarbonate resin is a thermoplastic resin with superior mechanical strength, impact resistance, transparency, heat resistance, etc. Polycarbonate resin is also an engineering

plastic that can be processed through various molding methods such as injection molding, extrusion molding, vacuum molding, etc., and it is used for various industrial purposes.

## [0003]

Production methods of polycarbonate resin can be roughly divided into solution polymerization methods and melting methods (transesterification methods). The solution polymerization methods can be further divided into the pyridine method and the interfacial polymerization method, and the interfacial polymerization method has been employed conventionally in the production of polycarbonate resin.

## [0004]

In an interfacial polymerization method, aromatic bisphenol is dissolved in a caustic alkali solution, then reacted with phosgene in the presence of an organic solvent. If necessary, a polycondensation catalyst can be added thereto, and the mixture is stirred to conclude the polymerization reaction. Chloric compounds, generally included in the phosgene as impurities, are known to affect the hue of the polycarbonate resin, and in order to solve this problem, phosphite-based, thioether-based, and hindered-phenol-based stabilizers are generally added as the stabilizers for polycarbonate resin. However, since the addition of these stabilizers deteriorate the resistance to hydrolysis and the color development of the dye and pigment, it has been desirable to obtain excellent color development without the use of stabilizers.

## [0005]

As a method for improving the purity of phosgene, JP Patent Publication No. 6-846 discloses a method for producing phosgene by reacting chlorine with carbon monoxide with the total sulfur concentration of 30ppm or lower. The phosgene obtained according to this method contains less sulfur compounds, but the transparency at the time of molding the polycarbonate resin using this phosgene as the raw material remains insufficient.

## [0006]

JP Patent Application Disclosures Nos. 62-297320 and No. 62-297321 disclose the use of phosgene with a carbon-tetrachloride condensation limited to a specific amount as raw material for polycarbonate resin. With this method, it is possible to prevent mold corrosion to a degree since carbon tetrachloride remains in the obtained polymer to an order of several tens of ppm, but the heat-resistance of the polymer remains insufficient.

## [0007]

## [Problem to be solved by the invention]

With efforts to solve the aforementioned problem, the inventors of the present invention found a way to obtain phosgene with less chloric compounds, especially less carbon tetrachloride, through an interfacial polymerization by specifying the methane concentration in carbon monoxide, which is the raw material for phosgene, specifying the carbon-tetrachloride

concentration in crude phosgene, and by purifying the crude phosgene under specific conditions.

[0008]

[Means for solving the problem]

The present invention concerns a method for producing phosgene, characterized by reacting carbon monoxide with chlorine by using activated carbon as a catalyst to obtain crude phosgene with a carbon-tetrachloride concentration of 100ppm (volume) or less, and then purifying the crude phosgene by liquefying the same at a temperature of -40 to 7°C, and also a method for producing phosgene, characterized by reacting carbon monoxide with chlorine by using activated carbon as a catalyst to obtain crude phosgene with a carbon-tetrachloride concentration of 100ppm (volume) or less, liquefying the crude phosgene at a temperature of -40 to 7°C, and then further purifying the same by evaporating it at a temperature of 9 to 25°C.

Phosgene with less chloric compounds, especially with less carbon tetrachloride can be obtained according to the method of the present invention. Furthermore, by using the present phosgene as the raw material for polycarbonate, polycarbonate resin with superior heat resistance and color development can be obtained.

[0009]

[Embodiment of the present invention]

In the present invention, carbon monoxide is reacted with chlorine by using activated carbon as a catalyst to obtain crude

phosgene with a carbon-tetrachloride concentration of 100ppm (volume) or less. Impurities in the crude phosgene are removed by purifying the crude phosgene, and it is preferable that the carbon-tetrachloride concentration in the crude phosgene be 100ppm (volume) or less in order to reduce the load during the purification process, to reduce the processing amount of impurities discharged from the purification process, and to reduce the amount of impurities remaining in the purified phosgene.

And as a means to reduce the carbon-tetrachloride concentration in crude phosgene, it is preferable that the methane content in carbon monoxide be 100ppm or less.

[0010]

The reaction temperature is 50 to 400°C in general, and a suitable amount of activated carbon to be used to produce phosgene in an amount of 1kg/h is 0.1 to 10kg. The use of a larger amount of activated carbon does not affect the reaction.

[0011]

It is preferable to add excessive amount of carbon monoxide to chlorine so that there is no unreacted chlorine remaining in the crude phosgene, and carbon monoxide is reacted with chlorine in a proportion of 1.01 to 1.4 mol, more preferably, in a proportion of 1.01 to 1.3 mol, per 1 mol of chlorine. When the molar ratio of carbon monoxide to chlorine is less than 1.01, unreacted chlorine will remain in the crude phosgene, and when said molar ratio exceeds 1.4, the amount of unreacted

carbon monoxide becomes excessive, requiring large-scale purifying equipment, and thus such molar ratios are undesirable.

[0012]

After obtaining the crude phosgene, purified phosgene is obtained by liquefying the crude phosgene at a temperature of -40 to 7°C to remove the low-boiling components. Examples of the low-boiling components are carbon monoxide, methane, ethane, etc. Since it is environmentally improper to emit unreacted carbon monoxide into the atmosphere, it is necessary to provide equipment for its elimination, and considering from the composition of the low-boiling components, it is economically desirable to use equipment with an incinerator.

[0013]

It is preferable to remove high-boiling components by evaporating phosgene at a temperature of 9 to 25°C after removing the low-boiling components according to the aforementioned method so that phosgene with higher purity can be obtained. Examples of the high-boiling components to be removed are chloroform, carbon tetrachloride, chlorine, carbonyl sulfide, monochloroethane, dichloroethane, etc., which affect the quality of polycarbonate.

[0014]

The obtained purified phosgene is used as it is for the interfacial polymerization reaction of polycarbonate, but it

is preferable that the purification thereof is 99% (weight) or more and that the carbon-tetrachloride concentration is 10ppm (weight) or less.

[0015]

Generally in interfacial polymerization reactions, an aromatic bisphenol compound is dissolved in a caustic alkali solution, and then phosgenation reaction is carried out by introducing phosgene thereto in the presence of an organic solvent. If necessary, polycondensation catalyst can be added thereto, and the mixture is stirred to conclude the polymerization reaction. The mixture generally separates into an organic layer and a water layer when the polymerization reaction is finished, but when the separation is insufficient, stationary separation or centrifugation is employed for the separation.

[0016]

After neutralizing the obtained organic layer (polymer resin solution) with mineral acid, a purified resin solution is obtained by means such as centrifugation. The purified resin solution is granulated by dripping it into stirred hot water or introducing it to a kneader. The obtained granulated product is dried with a drier to remove the remaining organic solvent and water to obtain dry polycarbonate resin granulates suitable for extrusion and molding.

[0017]

[Examples]

The following examples are the illustrations of the present invention, but the present invention is not limited to these examples as long as it does not exceed the purport thereof.

[0018]

(1) Analysis of methane contained in carbon monoxide:

Quantitative analysis of methane-containing carbon monoxide was carried out through capillary gas chromatograph (carrier gas: high-purity nitrogen), and the concentration was converted into ppm (volume).

[0019]

(2) Analysis of impurities contained in phosgene:

Quantitative analysis of phosgene was carried out through capillary gas chromatograph (carrier gas: high-purity nitrogen), and the carbon-tetrachloride concentration was converted into ppm (weight) and the purity of phosgene was converted into % (weight).

[0020]

(3) Production method of polycarbonate resin powder through interfacial polymerization method:

7kg of bisphenol A, 31ℓ of 8.8w/w% aqueous sodium hydroxide solution, and 30g of hydrosulfite were introduced into a 100 ℓ agitation tank installed with an ajiter-type agitator (manufactured by Shimazaki Seisakusho, with 2 triangular blades and contrarotation of 135cpm) to dissolve bisphenol A. 11ℓ of methylene chloride was added thereto, and while

stirring the same with a jiter-type agitator, 3.4kg of phosgene was blown therein in 30 minutes to carry out phosgenation reaction.

Agitation was stopped after the phosgenation reaction, and the mixture was stationarily separated for 5 minutes. Then a solution obtained by dissolving 295g of p-t-butylphenol in 2 l of methylene chloride, 4 l of 8.8w/w% aqueous sodium hydroxide solution, and 9 l of methylene chloride were stirred in as terminal stoppers. 5 minutes later, 50 ml of triethylamine was added to the reaction solution under stirring as a polymerization catalyst, and the mixture was further stirred for 60 minutes to conclude the polymerization reaction.

[0021]

The polymer resin solution was separated into an alkaline water layer and a polycarbonate resin solution layer. After removing the supernatant, 5 l of methylene chloride and 10 l of pure water were added to the resin solution, and the mixture was stirred with the jiter then separated with a centrifuge. 10 l of 1% phosphoric acid was added to the heavy liquid, i.e. polycarbonate resin solution, and stirred for 30 minutes, and then the solution was centrifuged to obtain a purified polycarbonate resin solution. 6 l of n-heptane was added to 30 l of the purified polycarbonate resin solution, and the mixed solution was dripped in 60 minutes into 100 l of hot water kept at 45°C while stirring. After the dripping, the hot water was heated to 100°C to obtain a water-slurry solution of polycarbonate resin granulates. The slurry was filtered

to obtain wet powder, and then dried for 4 hours at a temperature of 145°C to obtain dry powder. The viscosity-average molecular weight of dry powder evaluated by GPC was 21300.

[0022]

(4) Extrusion of dry powder:

The dry powder was supplied into an extruder with biaxial vent (screw diameter (D): 65mm, total length (L/D)=30, vent part Lv/D=4) for pelletization. The extrusion was carried out under a condition where the maximum temperature of the resin was 280°C and where the vent pressure was 9 Torr, and the solvent was exhausted from the vent.

[0023]

(5) Evaluation method for the color difference:

Each pellet was continuously molded into five 3mm thick 50mm x 60mm molded pieces by using an injection molder (Neomat 350/120, manufactured by Sumitomo Jukikai Kogyo K.K.) under a condition where the resin temperature was 320°C, the mold temperature was 100°C, and the holding pressure was 1000kg/cm<sup>2</sup>. The color of the molded pieces was evaluated by color difference meter manufactured by Nippon Denshoku K.K., and the YI value (barometer for indicating yellow tint) was evaluated.

[0024]

(6) Retention molding test method:

In the aforementioned color difference evaluation method, the molten resin was continuously molded into 5 molded products

after retaining the same in the injection molder for 20 minutes, and then the hue of the molded product was evaluated by the color difference meter.

[0025]

(7) Melting test of pellets:

4g of pellets were put in a test tube, and after drying the same for 4 hours at 120°C, the test tube was inserted into a block bath maintained at 340°C to let the pellets melt for 1 hour under a nitrogen gas flow. Then the viscosity-average molecular weights before and after the melting were measured by GPC to evaluate the decrease in molecular weight.

[0026]

Example 1

Carbon monoxide gas with a methane content of 30ppm and chlorine gas were fed into a cylindrical reactor (inner diameter 10mm X length 500mm) with a cold-water jacket filled with activated carbon in an amount of 2.25 l/min. and 2.1 l/min. respectively. The crude phosgene discharged from the reactor was cooled to -10°C to remove low-boiling components and to obtain purified phosgene. The carbon-tetrachloride concentration of the crude phosgene was 24ppm, and carbon monoxide and methane were detected as impurities through capillary gas chromatography of the low-boiling components. The purity of the purified phosgene was 99.85%, and the carbon-tetrachloride concentration thereof was 1.7ppm.

Using this purified phosgene, polycarbonate resin powder was

produced according to the aforementioned method. The powder was extruded, and hue, retention-molding test, and melting test of the pellets were conducted. The result is shown in Table 1.

[0027]

Example 2

Carbon monoxide gas with a methane content of 70ppm and chlorine gas were fed into a cylindrical reactor (inner diameter 10mm x length 500mm) with a cold-water jacket filled with activated carbon in an amount of 2.25 l/min. and 2.1 l/min. respectively. The crude phosgene discharged from the reactor was cooled to 2°C to remove low-boiling components, then heated to 18°C to vaporize phosgene only to remove high-boiling components, and then cooled to -20°C to obtain purified phosgene. Carbon monoxide and methane were detected as impurities through capillary gas chromatography of the low-boiling-component gas. Carbon tetrachloride, carbonyl sulfide, and dichloroethane were detected as impurities through capillary gas chromatography of the high-boiling-component gas. The carbon-tetrachloride concentration of the crude phosgene was 26ppm, and the purity of the purified phosgene was 99.95% and the carbon-tetrachloride concentration therein was 0.1ppm. Polycarbonate resin powder was synthesized using this purified phosgene. The powder was extruded, and hue, retention-molding test, and melting test of the pellets were conducted. The result is shown in Table 1.

[0028]

## Comparative example 1

The same processes as in Example 1 were carried out except for the process of removing the low-boiling components. The carbon-tetrachloride concentration of phosgene was 27ppm, and the purity thereof was 86%. Large amounts of carbon monoxide and methane were detected as impurities through capillary gas chromatography of the low-boiling components.

Polycarbonate resin powder was synthesized using this phosgene. The powder was extruded, and hue, retention-molding test, and melting test of the pellets were conducted. The result is shown in Table 1.

[0029]

[Table 1]

	YI value of the plate	YI value after retention	Mv before melting	Mv after melting
Example 1	1.3	1.4	21300	21200
Example 2	1.2	1.2	21200	21100
Comparative				
Example 1	1.8	4.2	21100	12000

[0030]

## [Effect of the invention]

High-purity phosgene can be produced by employing the method of the present invention. The present method is especially effective in efficiently reducing the amount of chloric

compounds, especially carbon tetrachloride, which affect the hue and heat-resistance when remaining in the polymer in a process of synthesizing polycarbonate through interfacial polymerization method.

The present invention therefore provides a method of producing high-purity phosgene useful as the raw material for polycarbonate resin products, such as optical recording plates and automobile headlamps where transparency and heat-resistance are required.